

特開平10-231142

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 3 C 13/00

C 0 3 C 13/00

C 0 3 B 37/01

C 0 3 B 37/01

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-50909

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月18日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 河本 徹

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 耐蝕性ガラス繊維

(57) 【要約】

【課題】 B_2O_3 を少量しか含まず、 F_2 フリーであり、耐酸性、耐水性に優れているのみならず、失透性に優れ、高い生産性を有する耐蝕性ガラス繊維を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 本発明の耐蝕性ガラス繊維は、モル%で、 SiO_2 56~63%、 TiO_2 0.5~4.5%、 MgO 0~5%、 $TiO_2 + MgO$ 1~9%、 Al_2O_3 4.5~9%、 CaO 16~26%、 $\Sigma RO = ZnO + SrO + BaO$ 0~7%、 Na_2O 0~1.5%、 K_2O 0~1.5%、 Li_2O 0~1.5%、 $Na_2O + K_2O + Li_2O \leq 3\%$ 、 B_2O_3 0.5~3%を含有し、 F_2 を含まないことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】モル%で、 SiO_2 56~63%、 TiO_2 0.5~4.5%、 MgO 0~5%、 $\text{TiO}_2 + \text{MgO}$ 1~9%、 Al_2O_3 4.5~9%、 CaO 16~26%、 $\Sigma\text{RO} = \text{ZnO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~7%、 Na_2O 0~1.5%、 K_2O 0~1.5%、 Li_2O 0~1.5%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} \leq 3\%$ 、 B_2O_3 0.5~3%を含有し、 F_2 を含まないことを特徴とする耐蝕性ガラス繊維。

【請求項2】モル%で、 SiO_2 57~62%、 TiO_2 0.5~4%、 MgO 0~4%、 $\text{TiO}_2 + \text{MgO}$ 1~8%、 Al_2O_3 5~8%、 CaO 17~25%、 $\Sigma\text{RO} = \text{ZnO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~6%、 Na_2O 0~1%、 K_2O 0~1%、 Li_2O 0~1%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} \leq 1.5\%$ 、 B_2O_3 0.5~2.5%を含有し、 F_2 を含まないことを特徴とする耐蝕性ガラス繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 B_2O_3 を少量しか含まず、 F_2 を含まないため、環境を汚染することがなく、現在最も多く生産されているEガラス繊維に比べて耐酸性や耐水性に優れているため、FRP、耐蝕FRP、プリント基板用樹脂等の複合材料や、バッテリーセパレーター等の耐蝕性材料として適した耐蝕性ガラス繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、上記の用途に使用されている B_2O_3 、 F_2 を含有しない繊維用ガラスとしては、USP 3,847,627、USP 3,876,481、USP 4,026,715に記載されている $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO}$ (RはCa等の2価金属)系のECRガラスが用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ECRガラスは、 B_2O_3 、 F_2 を含まず、Eガラスに比べ、耐酸性、耐水性に優れている。

【0004】ところで通常、ガラスを繊維化するためには、所定割合に配合されたガラス原料を熔融して、均質なガラスとした後、多数のノズルを底部に形成したブッシングに熔融ガラスを供給し、ブッシングのノズルからガラスを引き出すことによって繊維化する方法が採られる。

【0005】この場合、ガラスの失透温度が、ガラスを繊維化する際の温度である紡糸温度を越えると、ガラス融液中に失透物が生じ、ノズル付近で糸切れが起こり易くなるため、失透温度は、紡糸温度より低い温度であることが繊維化の条件であり、その差(ΔT)が大きいほど、紡糸性が良好となるが、ECRガラスは、失透温度が1150℃以上であり、また紡糸温度に相当する10

³ 温度が1200℃前後であるため、 ΔT が約50℃となり、紡糸時にブッシングノズルの部分で失透が生じ易く生産が困難であった。

【0006】このようなガラスの ΔT を大きくするためには、紡糸温度を高くすれば良いが、紡糸温度が1250℃以上の高温になると、ブッシングの温度調整が困難となり、バッチの溶解性も悪化するため、やはり生産性が低下する。

【0007】本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、 B_2O_3 を少量しか含まず、 F_2 フリーであり、耐酸性、耐水性にすぐれているのみならず、失透性に優れ、高い生産性を有する耐蝕性ガラス繊維を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の耐蝕性ガラス繊維は、モル%で、 SiO_2 56~63%、 TiO_2 0.5~4.5%、 MgO 0~5%、 $\text{TiO}_2 + \text{MgO}$ 1~9%、 Al_2O_3 4.5~9%、 CaO 16~26%、 $\Sigma\text{RO} = \text{ZnO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~7%、 Na_2O 0~1.5%、 K_2O 0~1.5%、 Li_2O 0~1.5%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} \leq 3\%$ 、 B_2O_3 0.5~3%を含有し、 F_2 を含まないことを特徴とする。

【0009】また本発明の耐蝕性ガラス繊維は、好ましくはモル%で、 SiO_2 57~62%、 TiO_2 0.5~4%、 MgO 0~4%、 $\text{TiO}_2 + \text{MgO}$ 1~8%、 Al_2O_3 5~8%、 CaO 17~25%、 $\Sigma\text{RO} = \text{ZnO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~6%、 Na_2O 0~1%、 K_2O 0~1%、 Li_2O 0~1%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} \leq 1.5\%$ 、 B_2O_3 0.5~2.5%を含有し、 F_2 を含まないことを特徴とする。

【0010】

【作用】本発明の耐蝕性ガラス繊維は、 B_2O_3 を少量しか含まず、酸に強い SiO_2 、 TiO_2 をそれぞれ56~63%、0.5~4.5%含有し、しかもアルカリ金属酸化物含有量を3%以下に抑えているため、優れた耐蝕性を有している。また、 B_2O_3 を少量しか含まず、 F_2 を含まないため、製造時に周囲環境を汚染することがない。さらに $\text{TiO}_2 + \text{MgO}$ を1~9%含むため、これらが B_2O_3 や F_2 に代わってフラックスとなり、バッチ溶解性を良好に維持する。

【0011】本発明の耐蝕性ガラス繊維では、 CaO が26%以下、 TiO_2 0.5~4.5%、 MgO 0~4.5%であり、かつ B_2O_3 を0.5~3%含むため、メインの失透相であるディオプサイド $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_6$ の晶出を抑制し、失透温度は1130℃以下にできることを見いだした。また紡糸温度も1195℃~1230℃となるため、その差 $\Delta T > 90$ ℃となり紡糸性は向上する。

【0012】次に本発明の耐蝕性ガラス繊維の構成成分を上記のように限定した理由を説明する。

【0013】 SiO_2 はガラスの耐酸性を向上させる成分であり、その含有量は56～63モル%、好ましくは57～62モル%である。56モル%より少ない場合は、上記の作用が得られず、63モル%より多い場合は、高温粘度が上昇し、ガラスの熔融性や紡糸性が悪化する。

【0014】 TiO_2 は、紡糸温度である粘度 10^3 ポイズに相当する温度を低下させて、プッシングの劣化を抑える成分である。また B_2O_3 、 F_2 に代わるフラックスとしてバッチの熔融性を向上させると共に耐酸性を向上させる成分であり、その含有量は、0.5～4.5モル%、好ましくは0.5～4モル%である。0.5モル%より少ない場合は、耐酸性が悪くなり、4.5モル%より多い場合は、ガラスが失透しやすくなる。

【0015】 MgO は、紡糸温度を低下させて、プッシングの劣化を抑えると共に B_2O_3 や F_2 に代わるフラックスとしてバッチの熔融性を向上させる成分であり、その含有量は、0～4.5モル%、好ましくは0～4モル%である。4.5モル%より多い場合は、ガラスが失透しやすくなる。

【0016】但し本発明では、ガラスバッチの熔融性や、ガラス粘度を考慮して、 TiO_2 と MgO を含量で1～9モル%、好ましくは1～8モル%とする。この含量が、1モル%より少ない場合は、バッチ熔融性が悪化し、高温粘度が上昇する。一方、9モル%より多い場合は、ガラスが失透しやすくなる。

【0017】 Al_2O_3 は、ガラスの耐水性や失透性を向上させると共に熔融性を向上させる成分であり、その含有量は4.5～9モル%、好ましくは5～8モル%である。4.5モル%より少ない場合は、上記の作用が得られず、9モル%より多い場合は、耐酸性が悪くなる。

【0018】 CaO はガラスの耐水性、失透性を向上させると共にガラスの粘度を低下させて熔融性を向上させる成分であり、その含有量は16～26モル%、好ましくは17～25モル%である。16モル%より少ない場合や、26モル%より多い場合は、ガラスが失透しやすくなる。

【0019】 ZnO 、 SrO 、 BaO は失透性を改善する成分であり、その含有量は合計で $\Sigma\text{RO}=0\sim7$ モル%、好ましくは0～6モル%である。7モル%を越えるとバッチの熔融性が悪化する。

【0020】 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O といったアルカリ金属酸化物は、ガラスの粘度を低下させると共に、フラックス剤としてバッチの熔融性を向上させる成分であり、 Li_2O は、0～1.5モル%、 Na_2O は、0～1.5モル%、 K_2O は、0～1.5モル%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}\leq 3$ モル%であり、好ましくは Li_2O は、0～1モル%、 Na_2O は、0～1モル%、

K_2O は、0～1モル%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}\leq 1.5$ モル%である。これらの含量が、3モル%を越えると、ガラスの耐水性が悪くなり、FRP使用時に強度が大幅に低下する。

【0021】 B_2O_3 はガラスの熔融性を向上させるフラックスとしての役割を果たすと共に、失透性を大幅に改善する役割を有する。その含有量は0.5～3モル%、好ましくは0.5～2.5モル%である。0.5モル%より少ない場合は、上記の作用が得られず、3モル%を越えると、耐酸性が悪化すると共に、高温熔融時の揮発が増大し、製造時に周辺環境を害する。

【0022】表1に B_2O_3 導入による液相温度に対する効果を示す。 CaO 置換、 B_2O_3 2%導入により、液相温度は1150℃から1090℃へと大幅に低下する。

【0023】

【表1】

(モル%)			
組成	失透性調査		
	1	2	3
SiO_2	60.3	60.3	60.3
TiO_2	1.8	1.8	1.8
MgO	3.6	3.6	3.6
$\Sigma\text{TiO}_2 + \text{MgO}$	5.2	5.2	5.2
Al_2O_3	7.0	7.0	7.0
CaO	24.5	23.5	22.5
$\Sigma\text{RO R=Zn, Sr, Ba}$	2.0	2.0	2.0
ZnO	2.0	2.0	2.0
Na_2O	0.9	0.9	0.9
K_2O	0.1	0.1	0.1
Fe_2O_3	0.1	0.1	0.1
B_2O_3	0	1.0	2.0
粘度 10^3 ポイズに相当する温度(℃)	1210	1210	1210
失透温度(℃)	1150	1120	1090
ΔT	60	90	110

【0024】本発明においては、上記成分以外にも10モル%以下の範囲内で、 MnO 、 MnO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 等の成分を添加しても良い。しかしながらこれらの添加成分の合計が、10モル%を越えると、紡糸性が悪くなるため好ましくない。さらに F_2 は、製造工程において環境を汚染するため含有しないことが望ましい。

【0025】

【実施例】以下、本発明の耐蝕性ガラス繊維を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0026】表2、3は、本発明の実施例（試料No. 1～11）及び比較例（試料No. 12～14）の各試料のガラス組成と特性を示すものである。

【0027】
【表2】

(モル%)

組成	試料No	実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂		58.3	58.5	60.3	60.3	59.3	58.1	60.2
TiO ₂		2.8	2.8	1.6	1.8	2.6	2.6	1.6
MgO		3.5	3.5	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
ΣTiO ₂ + MgO		6.1	6.1	5.2	5.2	6.2	6.2	5.2
Al ₂ O ₃		7.0	7.0	7.0	7.1	7.1	8.1	7.0
CaO		20.5	23.3	22.5	20.3	20.5	20.5	24.5
ΣRO R=Zn, Sr, Ba		4.0	2.0	2.0	4.0	4.0	4.0	0
ZnO		4.0	2.0	2.0	4.0	2.0	2.0	0
SrO		—	—	—	—	2.0	—	—
BaO		—	—	—	—	—	2.0	—
Li ₂ O		—	—	0.1	—	—	—	—
Na ₂ O		0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9
K ₂ O		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
B ₂ O ₃		2.0	2.0	2.0	2.0	1.8	2.0	2.0
耐酸性 (%)		1.2	1.2	0.9	0.9	1.2	1.2	1.0
耐水性 (mg)		0.006	0.006	0.005	0.005	0.006	0.006	0.006
粘度10 ³ ポイズに 相当する温度 (℃)		1187	1190	1220	1221	1208	1208	1215
失透温度 (℃)		1072	1082	1085	1100	1085	1092	1115
ΔT		115	108	135	121	123	116	100

【0028】

【表3】

(モル%)

組成	試料No				比 較 例		
	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	80.20	80.2	58.3	58.3	57.3	62.3	60.3
TiO ₂	1.8	1.8	3.8	2.8	0.3	1.3	1.6
MgO	3.8	3.8	2.6	0	0.4	4.0	3.6
ΣTiO ₂ +MgO	5.2	5.2	6.2	2.6	0.7	5.3	5.2
Al ₂ O ₃	7.0	7.0	7.0	8.0	8.3	6.3	7.0
CaO	22.5	22.0	20.4	22.5	25.9	23.1	24.5
ΣRO R=Zn, Sr, Ba	3.0	2.0	5.0	5.5	—	2.3	2.0
ZnO	3.0	2.0	5.0	5.5	4.1	2.3	2.0
SrO	—	—	—	—	0.2	—	—
BaO	—	—	—	—	—	—	—
Li ₂ O	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0.9	0.9	0.9	0.9	0.3	0.3	0.9
K ₂ O	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
B ₂ O ₃	1.0	2.5	2.0	2.0	7.8	—	—
耐酸性 (%)	1.0	1.2	1.2	1.2	40.0	0.7	0.9
耐水性 (mg)	0.008	0.005	0.008	0.006	0.006	0.008	0.006
粘度10 ³ ポイズに相当する温度 (℃)	1210	1208	1180	1200	1200	1250	1210
失透温度 (℃)	1110	1100	1070	1075	1050	1150	1150
ΔT	100	108	120	125	150	100	60

【0029】表1～3に示した各試料は、次のようにして調製した。

【0030】先ず各表に示す組成となるようにガラス原料を調合し、白金坩堝を用いて1500℃で4時間熔融した。熔融後、融液をグラファイト板状に流しだし、厚さ5mmの板状に変形して、以下の測定に供するガラス試料を得た。

【0031】耐酸性は、板状ガラス試料を粉砕し、直径297～500μmの粒度のガラスを比重グラム精秤し、これを10%HCl溶液100ml中に浸漬し、80℃、96時間の条件で震盪した後、その重量減少率を測定した。この重量減少率が小さい程、耐酸性が良いことを示している。

【0032】耐水性は、JIS R3502の方法に基づいてアルカリ溶出量 (mg) を測定することによって判定した。アルカリ溶出量が少ない程、耐水性がよいことを示している。

【0033】粘度10³ ポイズに相当する温度は、通常の白金球引き上げ法によって測定したものであり、また失透温度は、ガラス試料の一部を直径297～500μmの粉末にしてから、白金ボートにいれ、温度勾配を有

する電気炉内に16時間保持した後、放冷し、顕微鏡で失透出現位置を観察することによって測定したものである。

【0034】表2、3から明らかなように実施例であるNo. 1～11の各試料は、いずれも耐酸性試験による重量減少率が1.2%以下であり、アルカリ溶出量は、0.006mg以下であり、良好な値を示した。また粘度10³ ポイズに相当する温度も1230℃以下であり、ΔTが100℃以上であるため、ブッシングの温度コントロール、繊維化が容易であることが理解できた。

【0035】それに対し、比較例であるNo. 12の試料は、耐酸性試験による重量減少率が40%と非常に多かった。またNo. 13の試料は、ΔTが60℃であり、失透し易く紡糸が困難であり、No. 14の試料は、粘度10³ ポイズに相当する温度が1250℃であるため、ブッシングの温度コントロールが困難であると考えられる。

【0036】

【発明の効果】以上のように本発明の耐蝕性ガラス繊維は優れた生産性、紡糸性を有し、しかも耐酸性、耐水性に優れているため、耐蝕FRPやプリント基板用樹脂等

の複合材料の補強材として、またバッテリーセパレー

タ等の耐蝕性材料として有用である。